

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2003-119251**

(43)Date of publication of application : **23.04.2003**

---

(51)Int.Cl. **C08G 59/56**

**C08K 7/18**

**C08L 63/00**

**H01L 23/29**

**H01L 23/31**

---

(21)Application number : **2001-318103**

(71)Applicant : **NITTO DENKO CORP**

(22)Date of filing : **16.10.2001**

(72)Inventor : **IGARASHI KAZUMASA**

---

### (54) **LIQUID EPOXY RESIN COMPOSITION**

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a liquid epoxy resin composition which enables repairs of even an electronic part device having nonconformity in the electrical connection even after once conducting underfill.

**SOLUTION:** The liquid epoxy resin composition is to seal, with a resin, a gap between a circuit board of an electronic part device on which a semiconductor element is mounted and the semiconductor element in the state of allowing an electrode part for connection provided for the semiconductor element to face an electrode part for connection provided for the circuit board. The above liquid epoxy resin composition comprises (A) a liquid epoxy resin, (B) a curing agent, and (C) an inorganic filler and, in addition, (D) an N,N,N',N'-four substituted fluorine-containing aromatic diamine compound.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-119251

(P2003-119251A)

(43) 公開日 平成15年4月23日 (2003.4.23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース*(参考)
C 0 8 G 59/56		C 0 8 G 59/56	4 J 0 0 2
C 0 8 K 7/18		C 0 8 K 7/18	4 J 0 3 6
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	C 4 M 1 0 9
H 0 1 L 23/29		H 0 1 L 23/30	R
23/31			

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2001-318103(P2001-318103)

(22) 出願日 平成13年10月16日 (2001.10.16)

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 五十嵐 一雅

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東

電工株式会社内

(74) 代理人 100079382

弁理士 西藤 征彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液状エポキシ樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 一度、アンダーフィルした後の電氣的接続に不具合のある電子部品装置であっても、リペアーを可能とする液状エポキシ樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 半導体素子に設けられた接続用電極部と回路基板に設けられた接続用電極部を対向させた状態で上記回路基板上に半導体素子が搭載されている電子部品装置の上記回路基板と半導体素子との空隙を樹脂封止するための液状エポキシ樹脂組成物である。そして、上記液状エポキシ樹脂組成物が、下記の (A) ~ (C) 成分とともに下記の (D) 成分を含有するものである。

(A) 液状エポキシ樹脂。

(B) 硬化剤。

(C) 無機質充填剤。

(D) N, N, N', N' - 4 置換含フッ素芳香族ジアミン化合物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体素子に設けられた接続用電極部と回路基板に設けられた接続用電極部を対向させた状態で上記回路基板上に半導体素子が搭載されている、電子部品装置の上記回路基板と半導体素子との空隙を樹脂封止するためのエポキシ樹脂組成物であって、下記の(A)～(C)成分とともに下記の(D)成分を含有することを特徴とする液状エポキシ樹脂組成物。

(A) 液状エポキシ樹脂。

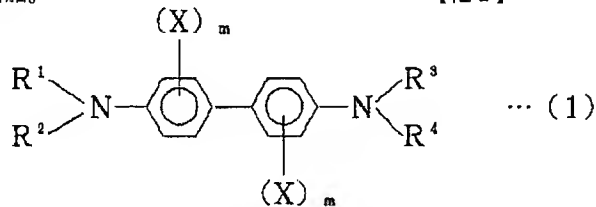
\* (B) 硬化剤。

(C) 無機質充填剤。

(D) N, N, N', N' - 4 置換含フッ素芳香族ジアミン化合物。

【請求項2】 上記(D)成分であるN, N, N', N' - 4 置換含フッ素芳香族ジアミン化合物が、下記の一般式(1)で表される化合物である請求項1記載の液状エポキシ樹脂組成物。

【化1】



(式(1)中、Xはフッ素および/または $C_n F_{2n+1}$  (nは1～10の正数である)である。mは1～4の正数である。 $R^1 \sim R^4$ は水素以外の一価の有機基であり、互いに同じであっても異なってもよい。]

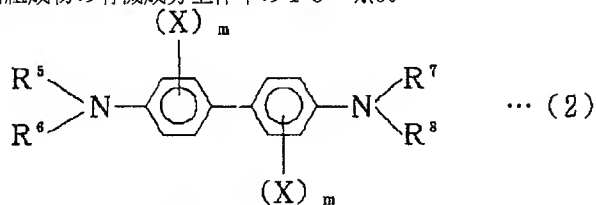
【請求項3】 上記(D)成分であるN, N, N', N' - 4 置換含フッ素芳香族ジアミン化合物が、2, 2' - ジトリフルオロメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニルと、1分子中に1個のエポキシ基を含有するモノエポキシ化合物との反応生成物である請求項1または2記載の液状エポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 上記(D)成分であるN, N, N', N' - 4 置換含フッ素芳香族ジアミン化合物の含有量が、液状エポキシ樹脂組成物の有機成分全体中の10～※30

※70重量%、より好ましくは20～40重量%に設定されている請求項1～3のいずれか一項に記載の液状エポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 上記(B)成分である硬化剤が、下記の一般式(2)で表される含フッ素芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方である請求項1～4のいずれか一項に記載の液状エポキシ樹脂組成物。

【化2】



(式(2)中、Xはフッ素および/または $C_n F_{2n+1}$  (nは1～10の正数である。)である。mは1～4の正数である。 $R^5 \sim R^8$ は水素または一価の有機基であり、 $R^5 \sim R^8$ のうち少なくとも1個は水素である。]

【請求項6】 上記一般式(2)で表される含フッ素芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方と、

(A) 成分である液状エポキシ樹脂とを反応させてなるプレポリマーを含有する請求項1～5のいずれか一項に記載の液状エポキシ樹脂組成物。

【請求項7】 上記1分子中に1個のエポキシ基を含有するモノエポキシ化合物が、n-ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシル

グリシジルエーテル、スチレンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ラウリルグリシジルエーテル、p-sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、カルピノールのグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、ビニルクロヘキセンモノエポキシドおよびα-ピネンオキシドからなる群から選ばれた少なくとも一つである請求項3記載の液状エポキシ樹脂組成物。

成物。

【請求項8】 上記(C)成分である無機質充填剤が、平均粒子径10 $\mu$ m以下の球状シリカ粉末である請求項1～7のいずれか一項に記載の液状エポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、接続用電極部（パンプ）を介して半導体素子と回路基板の対向する電極間を電氣的に接続するフリップチップの接続工法において、半導体素子と回路基板の空隙に充填し樹脂封止する際に用いられる液状エポキシ樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体素子フリップチップ等のペアチップによるダイレクトチップアタッチ方式が注目されている。このフリップチップ方式の接続工法では、チップ側に高融点半田パンプを形成して、セラミックス回路基板側の半田との金属間接合を行う「C4技術」が著名である。

【0003】ところが、セラミックス回路基板に代えてガラス・エポキシ樹脂製プリント回路基板等の樹脂系基板を用いた場合には、チップと樹脂系基板との熱膨張係数の違いに起因した半田パンプ接合部が破壊され、接続信頼性が充分ではなくなる等の問題を有している。このような問題の対策として、半導体素子と樹脂系回路基板との空隙を、例えば、液状樹脂組成物を用い封止することにより熱応力を分散させて信頼性を向上させる技術、いわゆるアンダーフィルを行うことが一般的になっている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記アンダーフィルに用いる液状樹脂組成物としては、一般的にエポキシ樹脂等を主成分とした熱硬化性樹脂組成物を用いるため、加熱して硬化させた後は、溶融しない、接着力が高い、分解しない、溶剤に不溶である等の点から容易にリペアーができないという問題があった。したがって、一度アンダーフィルを行えば、例えば、電氣的接続に不具合のある電子部品装置はスクラップにされてしまい、廃棄せざるを得ないという問題が生じる。このことは、近年、地球環境保全に向けてリサイクル性が要求される中、廃棄物を出すことは極力さける必要があり、アンダーフィル後であってもリペアーを可能にすることができることが要求されている。

【0005】本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、一度、アンダーフィルした後の電氣的接続に不具合のある電子部品装置であっても、リペアーを可能とする樹脂封止用の液状エポキシ樹脂組成物の提供をその目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明の液状エポキシ樹脂組成物は、半導体素子に設けられた接続用電極部と回路基板に設けられた接続用電極部を対向させた状態で上記回路基板上に半導体素子が搭載されている、電子部品装置の上記回路基板と半導体素子との空隙を樹脂封止するためのエポキシ樹脂組成物であって、下記の(A)～(C)成分とともに下記の(D)成分を含有するという構成をとる。

(A) 液状エポキシ樹脂。

(B) 硬化剤。

(C) 無機質充填剤。

(D) N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物。

【0007】すなわち、この発明者は、上記目的を達成するために、回路基板と半導体素子との空隙を樹脂封止するためのアンダーフィル材料であるエポキシ樹脂組成物について研究を重ねた。その結果、液状エポキシ樹脂、硬化剤および無機質充填剤を主成分とする液状エポキシ樹脂組成物に、N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物を用いると、この液状エポキシ樹脂組成物の硬化体が特定の溶剤により溶媒和、そして引き続き膨潤が生じ、結果、封止樹脂である硬化体の皮膜強度の低下や接着力の低下が起こり硬化体の機械的剥離が可能となり、半導体素子（フリップチップ）のリペアーが可能となることを見出し本発明に到達した。上記含フッ素芳香族ジアミンは、トリフルオロメチル置換基またはフッ素置換基により硬化体の溶解性パラメーター〔Solubility Parameter (SP)〕値を低下させるため、特定の溶剤により溶媒和、そして引き続き膨潤が生じやすいが、さらに本発明では、N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物とすることで、一層の溶媒和と膨潤性を高めたため、上記のようにリペアーが可能となることを突き止めたのである。

【0008】なかでも、上記N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物として、前記特定の一般式(1)で表される化合物を用いると、迅速な膨潤性によるリペアーの容易性が発現できるという効果を奏し好ましい。

【0009】そして、(B)成分である硬化剤として前記一般式(2)で表される含フッ素芳香族ジアミンを用い、これと液状エポキシ樹脂とを反応させてなるプレポリマーを用いると、より一層の硬化速度の向上を図ることができるようになる。しかも、予め液状化から粘稠ペースト状化までの状態に形成できるため、配合時の計量とその後の分散工程において煩雑な工程を必要とせず、容易に液状エポキシ樹脂組成物を得ることができる。

【0010】

【発明の実施の形態】つぎに、本発明の実施の形態を詳しく説明する。

【0011】本発明の液状エポキシ樹脂組成物は、液状

エポキシ樹脂（A成分）と、硬化剤（B成分）と、無機質充填剤（C成分）とともに、N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物（D成分）を配合して得られるものである。なお、本発明の液状エポキシ樹脂組成物において、液状とは25℃で流動性を示す液状のことをいう。すなわち、25℃で粘度が0.01mPa・s~10000Pa・sの範囲のものをいう。上記粘度の測定は、EMD型回転粘度計を用いて行うことができる。

【0012】上記液状エポキシ樹脂（A成分）としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を含有する液状エポキシ樹脂であれば特に限定されるものではなく、例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、水添ビスフェノールA型、ビスフェノールAF型、フェノールノボラック型等の各種液状エポキシ樹脂およびその誘導体、多価アルコールとエピクロロヒドリンから誘導される液状エポキシ樹脂およびその誘導体、グリシジルアミン型、ヒダントイン型、アミノフェノール型、アニリン型、トリジン型等の各種グリシジル型液状エポキシ樹脂およびその誘導体（実用プラスチック辞典編集委員会編、「実用プラスチック辞典材料編」、初版第3刷、1996年4月20日発行、第211ページ~第225ページにかけて記載）およびこれら上記液状エポキシ樹脂と各種グリシジル型固形エポキシ樹脂の液状混合物等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0013】上記硬化剤（B成分）としては、上記液状エポキシ樹脂（A成分）を硬化できるものであれば特に限定するものではないが、芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方を用いることが好ましく、さらに含フッ素芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方を用いることが特定の溶剤により溶媒和、そして引き続き膨潤し易くなる観点からより好ましい。

【0014】上記芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方における芳香族ジアミンとしては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2,5-トルエンジアミン、2,4-トルエンジアミン、4,6-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノメチレン等の芳香族1核体ジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホ

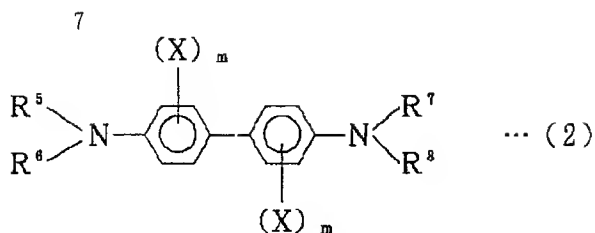
ン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン等の芳香族2核体ジアミン、1,4-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン、1,4-ビス（3-アミノフェノキシ）ベンゼン、1,3-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン、1,3-ビス（3-アミノフェノキシ）ベンゼン等の芳香族3核体ジアミン、4,4'-ジ-（4-アミノフェノキシ）ジフェニルスルホン、4,4'-ジ-（3-アミノフェノキシ）ジフェニルスルホン、4,4'-ジ-（4-アミノフェノキシ）ジフェニルプロパン、4,4'-ジ-（3-アミノフェノキシ）ジフェニルプロパン、4,4'-ジ-（4-アミノフェノキシ）ジフェニルエーテル、4,4'-ジ-（3-アミノフェノキシ）ジフェニルエーテル等の芳香族4核体ジアミン等があげられ、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0015】上記含フッ素芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方における含フッ素芳香族ジアミンとしては、1級のアミノ基を有するフッ素置換芳香族ジアミンであれば特に限定されるものではなく、例えば、2,2'-ジトリフルオロメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2-ビス（4-アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス（3-アミノ-4-メチルフェニル）ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス（3-アミノ-4,5-ジメチルフェニル）ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3-アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ビス〔2-（4-カルボキシフェニル）ヘキサフルオロイソプロピル〕ジフェニルエーテル、4,4'-ビス〔2-（4-アミノフェノキシフェニル）ヘキサフルオロイソプロピル〕ジフェニルエーテル等があげられ、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0016】上記含フッ素芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方としては、下記的一般式（2）で表されるフッ素置換またはフッ化アルキル置換ジアミノビフェニルを用いることが、室温でのポットライフが長くなるということから好適に用いられる。

【0017】

【化3】



(式(2)中、Xはフッ素および／または $C_n F_{2n+1}$  (nは1～10の正数である。)である。mは1～4の正数である。 $R^5 \sim R^8$ は水素または一価の有機基であり、 $R^5 \sim R^8$ のうち少なくとも1個は水素である。]

【0018】上記式(2)において、 $R^5 \sim R^8$ は水素または一価の有機基であり、 $R^5 \sim R^8$ のうち少なくとも1個は水素でなければならない。上記一価の有機基としては、例えば、 $-C_n H_{2n+1}$  (nは1～10の正数である。)で示される飽和アルキル基、アリール基、 $-C H_2 CH(OH) CH_2 -O-C_n H_{2n+1}$  で示される3-アルコキシ置換-2-ヒドロキシプロピル基、 $-CH_2 CH(OH) CH_2 -O-R^9$  ( $R^9$ はアリール基である。)で示される3-アリール置換-2-ヒドロキシプロピル基等があげられる。そして、 $R^5 \sim R^8$ は上記条件を満たしていれば互いに同じであっても異なってもよい。

【0019】なかでも、本発明においては、上記含フッ素芳香族ジアミンとして、最も活性水素当量が小さい、2, 2'-ジトリフルオロメチル-4, 4'-ジアミノビフェニルを用いることが、配合量を少なくすることができ、一液無溶剤エポキシ樹脂組成物の粘度を低減できるという観点から好ましい。

【0020】本発明において、液状エポキシ樹脂(A成分)と硬化剤(B成分)との配合割合は、上記液状エポキシ樹脂(A成分)のエポキシ基1個に対して、上記硬化剤(B成分)の活性水素の個数を0.4～1.6個の範囲に設定することが好ましい。より好ましくは0.6～1.2個の範囲である。すなわち、エポキシ基1個に対して活性水素の個数が1.6を超えると、液状エポキシ樹脂組成物の粘度が増加する傾向がみられ好ましくなく、また、0.4未満では、液状エポキシ樹脂組成物硬化体のガラス転移温度が低下する傾向がみられ好ましくないからである。

【0021】一方、本発明では、液状エポキシ樹脂(A成分)、特にその中でも多官能脂肪族液状エポキシ樹脂を用いる場合、上記含フッ素芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方と、多官能脂肪族液状エポキシ樹脂とを予備反応させプレポリマーとすることにより、多官能脂肪族液状エポキシ樹脂等に含有する低沸点化合物の蒸発・揮発に起因したボイドの発生の可能性を低減することができる。

【0022】上記プレポリマーは、含フッ素芳香族ジア

ミンおよびその誘導体の少なくとも一方と、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する多官能脂肪族液状エポキシ化合物とを反応させることにより得られる。一般的には、無触媒下に、所定量の各成分を反応容器に仕込み、窒素気流下、60～120℃程度に加温して所定の分子量になるまで反応を行い、プレポリマーを作製する。このプレポリマーの分子量としては、ポリスチレン換算の重量平均分子量で400～5000程度となるまで反応させたプレポリマーとすることが好ましく、このようなプレポリマーとすることにより揮発性の低沸点の低分子量化合物の蒸発・揮発に起因するアンダーフィル封止樹脂層のボイド発生を防止することができる。

【0023】上記多官能脂肪族液状エポキシ樹脂としては、具体的には、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等の脂肪族ジオールやトリオール、または脂肪族多官能アルコールの多官能グリシジルエーテル等があげられる。

【0024】上記液状エポキシ樹脂(A成分)および硬化剤(B成分)とともに用いられる無機質充填剤(C成分)としては、合成シリカや溶融シリカ等のシリカ粉末、アルミナ、窒化珪素、窒化アルミニウム、窒化硼素、マグネシア、珪酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、酸化チタン等の各種粉末があげられる。上記無機質充填剤のなかでも、特に球状シリカ粉末を用いることが液状エポキシ樹脂組成物の粘度低減の効果が大きく好ましい。そして、上記無機質充填剤としては、最大粒子径が24μm以下のものを用いることが好ましい。さらに、上記最大粒子径とともに、平均粒子径が10μm以下のものが好ましく用いられ、特に平均粒子径が1～8μmのものが好適に用いられる。なお、上記最大粒子径および平均粒子径は、例えば、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置を用いて測定すること

20

30

40

50

ができる。

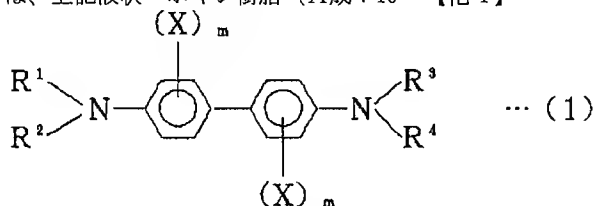
【0025】上記無機質充填剤（C成分）の配合量は、液状エポキシ樹脂組成物全体の10～80重量%の範囲に設定することが好ましく、特に好ましくは40～70重量%である。すなわち、配合量が10重量%未満では、液状エポキシ樹脂組成物硬化体の線膨張係数の低減への効果が少なく、また80重量%を超えると、液状エポキシ樹脂組成物の粘度が増加する傾向がみられ好ましくないからである。

【0026】本発明では、上記液状エポキシ樹脂（A成分）

\*分）、硬化剤（B成分）および無機質充填剤（C成分）とともに、N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物（D成分）が用いられる。上記N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物は、具体的には、下記の一般式（1）で表されるものであり、例えば、前記含フッ素芳香族ジアミンと1分子中に1個のエポキシ基を含有するモノエポキシ化合物とを反応させることにより得られる。

【0027】

【化4】



〔式（1）中、Xはフッ素および／またはC<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>（nは1～10の正数である）である。mは1～4の正数である。R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は水素以外の一価の有機基であり、互いに同じであっても異なってもよい。〕

【0028】上記式（1）において、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は水素以外の一価の有機基であり、例えば、-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>（nは1～10の正数である。）で示される飽和アルキル基、アリール基、-CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>で示される3-アルコキシ置換-2-ヒドロキシプロピル基、-CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-O-R<sup>9</sup>（R<sup>9</sup>はアリール基である。）で示される3-アリール置換-2-ヒドロキシプロピル基等があげられる。そして、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は互いに同じであっても異なってもよい。

【0029】上記含フッ素芳香族ジアミンと1分子中に1個のエポキシ基を含有するモノエポキシ化合物との反応は、一般的には、無触媒下に、所定量の各成分を反応容器に仕込み、窒素気流下、60～120℃程度に加熱してエポキシ基が消費されるまで反応を行えばよく、この反応によって上記一般式（1）で表されるように4置換体化合物が得られる。

【0030】上記モノエポキシ化合物として、1分子中に1個のエポキシ基を含有するエポキシ化合物であれば特に限定されるものではなく、例えば、n-ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、スチレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ラウリルグリシジルエーテル、p-sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、カルビノールのグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、ビニルシクロヘキセンモノエポキサイド、α-ピネンオキサイド等があげられる。こ

れらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0031】上記N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物（D成分）の配合割合は、液状エポキシ樹脂組成物の有機成分全体中の10～70重量%の範囲に設定することが好ましい。より好ましくは20～40重量%に設定することである。すなわち、10重量%未満では、迅速な膨潤性によるリペアーが発現できにくくなり、一方、70重量%を超えると、液状エポキシ樹脂組成物硬化体の強度が不足して、温度サイクルに耐え得るだけの機械的強度を保てなくなる傾向がみられるからである。

【0032】本発明では、硬化時間の短縮のために公知の各種硬化促進剤を用いることができる。具体的には、1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）ウンデセン-7、トリエチレンジアミン等の三級アミン類、2-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等のリン系硬化促進剤、サリチル酸等の酸性触媒、銅アセチルアセトナート、亜鉛アセチルアセトナート等のルイス酸等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0033】特に、本発明においては上記硬化促進剤としては、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等のホスホニウム塩類や、銅アセチルアセトナート、亜鉛アセチルアセトナート等のルイス酸を用いることが、液状エポキシ樹脂組成物の安定性を損なわないため好ましい。

【0034】上記硬化促進剤の配合量は、特に限定する

ものではないが、上記液状エポキシ樹脂（A成分）、硬化剤（B成分）およびN、N、N'、N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物（D成分）との混合物に対して、所望の硬化速度が得られる割合となるように適宜設定することが好ましい。例えば、硬化速度の指標として、熱盤でゲル化時間を計測しながら容易にその使用量を決定することができる。その一例として、液状エポキシ樹脂組成物全体中の0.01～3重量%の範囲に設定することが好ましい。

【0035】なお、本発明の液状エポキシ樹脂組成物には、上記液状エポキシ樹脂（A成分）、硬化剤（B成分）、無機質充填剤（C成分）、N、N、N'、N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物（D成分）および硬化促進剤以外に、被着体との接着促進や各種無機質充填剤との界面接着強化等を目的として、シランカップリング剤を併用することもできる。上記シランカップリング剤としては、特に限定するものではなく、例えば、β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等があげられる。

【0036】さらに、上記各成分以外に、粘度低下等を目的として、反応性希釈剤を適宜配合することもできるが、先に述べたように、この反応性希釈剤は揮発性の低沸点化合物を含むことがあるので、使用に際しては、アンダーフィル樹脂である液状エポキシ樹脂組成物の所定の硬化温度で封止樹脂層にボイド発生を引き起こす揮発性の蒸発性低沸点化合物を予め除去して使用すべきである。また、反応性希釈剤自体が揮発性である場合には、アンダーフィル樹脂である液状エポキシ樹脂組成物の所定の硬化温度で封止樹脂層にボイドが発生し易いので、このような反応性希釈剤は使用が制限される。

【0037】上記反応性希釈剤としては、例えば、n-ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、スチレンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ラウリルグリシジルエーテル、p-sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、カルビノールのグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、ビニルシクロヘキセンモノエポキシド、α-ピネンオキシド、3級カルボン酸のグリシジルエーテル、ジグリシジルエーテル、(ポリ)エチレングリコールのグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールのグリシジルエーテル、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と重合脂肪酸との部分付加物、重合脂肪酸のポリグリシジルエーテル、ブタンジオールのジグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンジオキシド、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、トリメチロールプロ

パンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0038】さらに、本発明の液状エポキシ樹脂組成物には、上記各成分以外に、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、臭素化エポキシ樹脂等の難燃剤や難燃助剤、シリコン等の低応力化剤、着色剤等を、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内で適宜配合することができる。

【0039】本発明の液状エポキシ樹脂組成物は、例えば、つぎのようにして製造することができる。すなわち、前記液状エポキシ樹脂（A成分）、硬化剤（B成分）、無機質充填剤（C成分）、N、N、N'、N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物（D成分）および必要に応じて硬化促進剤等の各成分を所定量配合し、これを3本ロールやホモミキサー等の高剪断力下で混合、分散し、場合により減圧下で脱泡することにより目的とする一液無溶剤の液状エポキシ樹脂組成物を製造することができる。

【0040】このようにして得られた本発明の液状エポキシ樹脂組成物を用いた半導体素子（フリップチップ）と配線回路基板との空隙の樹脂封止は、例えば、つぎのようにして行われる。すなわち、予め接続用電極部（半田バンプ）を有する半導体素子と、上記半田バンプに対向する接続用電極部（半田パッド）を備えた配線回路基板を、半田金属接続する。ついで、上記半導体素子と配線回路基板との空隙に毛細管現象を利用して、一液無溶剤の液状エポキシ樹脂組成物を充填し熱硬化して封止樹脂層を形成することにより樹脂封止する。このようにして、図1に示すように、半導体素子1に設けられた接続用電極部（半田バンプ）3と配線回路基板2に設けられた接続用電極部（半田パッド）5を対向させた状態で、配線回路基板2上に半導体素子（フリップチップ）1が搭載され、かつ上記配線回路基板2と半導体素子（フリップチップ）1との空隙が上記液状エポキシ樹脂組成物からなる封止樹脂層4によって樹脂封止された電子部品装置を製造することができる。

【0041】上記半導体素子（フリップチップ）1と配線回路基板2との空隙に液状エポキシ樹脂組成物を充填する場合には、まず、液状エポキシ樹脂組成物をシリンジにつめた後、上記半導体素子（フリップチップ）1の一端にニードルから液状エポキシ樹脂組成物を押し出して塗布し、毛細管現象を利用して充填する。この毛細管現象を利用して充填する際には、60～150℃程度に加熱した熱盤上、より好ましくは80～120℃程度に加熱した熱盤上で充填し封止すると液粘度が低下するため、一層容易に充填・封止することが可能となる。さらに、上記配線回路基板2に傾斜をつければ、より一層充填・封止が容易となる。



【0042】このようにして得られる電子部品装置の、半導体素子（フリップチップ）1と配線回路基板2との空隙間距離は、一般に、30～300 $\mu$ m程度である。

【0043】このようにして得られた電子部品装置の樹脂封止部分のエポキシ樹脂組成物硬化体は、硬化した後においても、特定の有機溶剤によって膨潤して接着力が低下し、電子部品装置をリペアーすることができる。

【0044】上記特定の有機溶剤としては、ケトン系溶剤、グリコールジエーテル系溶剤、含窒素系溶剤等が好ましい。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0045】上記ケトン系溶剤としては、アセトフェノン、イソホロン、エチル $n$ -ブチルケトン、ジイソブチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキシルケトン、ジ $n$ -プロピルケトン、メチルオキシド、メチル $n$ -アミルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、メチルシクロヘキサノン、メチル $n$ -ヘプチルケトン、ホロン等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0046】上記グリコールジエーテル系溶剤としては、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0047】上記含窒素系溶剤としては、N, N'-ジメチルホルムアミド、N, N'-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N, N'-ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルトリアミド等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

\*【0048】上記電子部品装置のリペアー方法としては、熱盤等を用いて例えば半導体素子（フリップチップ）または配線回路基板のリペアー該当部分を加熱して半導体素子を除去する。このときの加熱温度としては、本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化体のガラス転移温度からさらに+約50℃以上の温度で加熱することで、かつ半田等の接合金属の融点以上の温度で加熱することで硬化体が凝集破壊または一方（半導体素子または配線回路基板）に接着した状態で、両者が容易に剥離できるようになる。その後、上記有機溶剤を直接塗布するかあるいは脱脂綿に上記有機溶剤をしみ込ませたものを配線回路基板のエポキシ樹脂組成物の硬化体の残渣部分に室温で接触、より好適にはガラス転移温度以上で接触させた後、硬化体の膨潤を確認して残渣物を除去すれば配線回路基板ならびに実装部分を再利用することができる。一方、液状エポキシ樹脂組成物の硬化体の残渣が接着した半導体素子（フリップチップ）は、所定の容器にとった上記有機溶剤中に室温で浸漬、より好適にはガラス転移温度以上で接触させた後、硬化体を膨潤させて除去することにより半導体素子（フリップチップ）を再利用することができる。

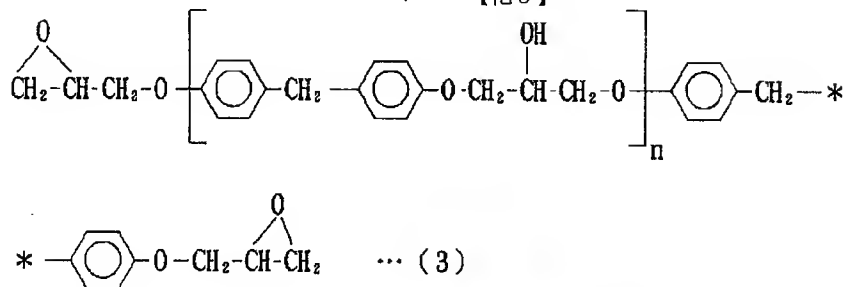
【0049】または、長時間にわたる処理を必要とするものの、上記配線回路基板のリペアー該当部分全体に、上記有機溶剤を直接塗布するかまたは脱脂綿に有機溶剤をしみ込ませたものを被覆して、半導体素子の端部から徐々に有機溶剤を浸透させることにより硬化体を膨潤させて硬化体の強度と接着力を低下させた後、半導体素子を配線回路基板から取り外すこともできる。

【0050】つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0051】まず、下記に示す各成分を準備した。

【0052】〔液状エポキシ樹脂a〕下記の構造式(3)で表されるエポキシ樹脂。

【化5】



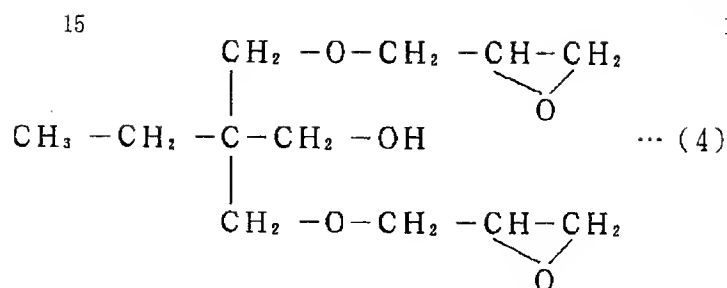
〔式(3)中、nは0以上の正数。純度99%、粘度22dPa・s

(25℃)、エポキシ当量165g/eq〕

【0053】〔液状エポキシ樹脂b〕下記の構造式

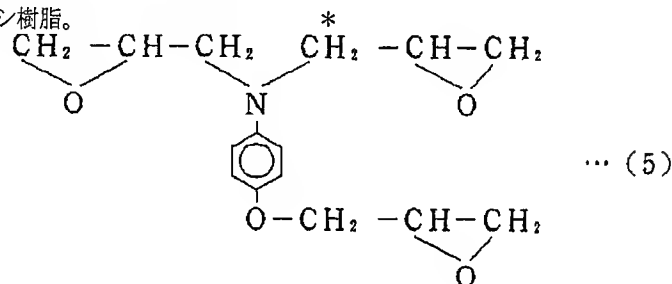
(4)で表される多官能エポキシ化合物。

【化6】



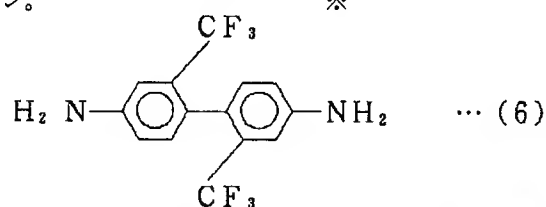
〔式(4)中、粘度0.6 dPa・s (25℃)、  
エポキシ当量125 g/eq〕

【0054】〔液状エポキシ樹脂c〕下記の構造式 \* 【化7】  
(5) で表されるエポキシ樹脂。



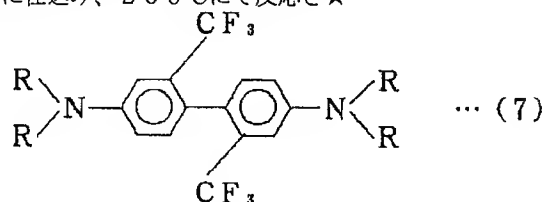
〔式(5)中、粘度6.3 dPa・s (25℃)、  
エポキシ当量93 g/eq〕

【0055】〔硬化剤a〕下記の構造式(6)で表され ※ 【化8】  
る含フッ素芳香族ジアミン。 ※



〔式(6)中、融点182℃、活性水素当量80 g/eq〕

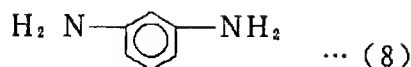
【0056】〔硬化剤b〕上記構造式(6)で表される ★せることにより得られた下記の構造式(7)で表される  
2, 2'-ジトリフルオロメチル-4, 4'-ジアミノ 含フッ素芳香族ジアミン誘導体。  
ビフェニルを1モル、ブチルグリシジルエーテルを0. 【化9】  
5モルの割合で反応容器に仕込み、200℃にて反応さ★



〔式(7)中、4個のRは平均で3.5個が水素、平均で  
0.5個が-CH<sub>2</sub>-CH(OH)CH<sub>2</sub>--O-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
である。また平均活性水素当量110 g/eqである。〕

【0057】〔硬化剤c〕下記の構造式(8)で表され 50 る非含フッ素芳香族ジアミン。

【化10】

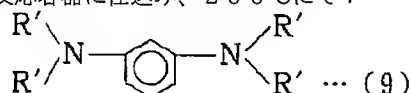


〔式(8)中、融点64℃、活性水素当量27g/eq〕

【0058】〔硬化剤d〕上記構造式(8)で表される  
m-フェニレンジアミン1モルと、ブチルグリシジルエ  
ーテル0.5モルとを反応容器に仕込み、200℃にて\*

\*反応させることにより得られた下記の構造式(9)で表  
される非含フッ素芳香族ジアミン。

【化11】



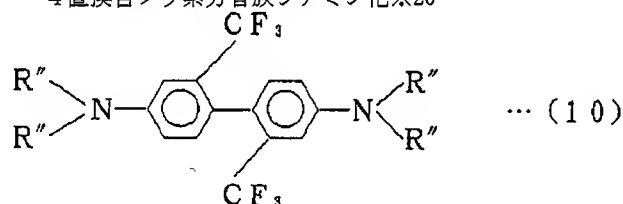
〔式(9)中、4個のR'は平均で3.5個が水素、平均で  
0.5個が-CH<sub>2</sub>-CH(OH)CH<sub>2</sub>-O-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
である。また平均活性水素当量49.4g/eqである。〕

【0059】〔N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳 ※化合物。

香族ジアミン化合物〕下記の構造式(10)で表される

【化12】

N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化※20



〔式(10)中、R''は-CH<sub>2</sub>-CH(OH)CH<sub>2</sub>-O-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
である。〕

【0060】〔プレポリマーa(含フッ素)〕上記構造  
式(6)で表される含フッ素芳香族ジアミンの活性水素  
1当量(80g)に対して、上記構造式(3)で表され  
る繰り返し単位を有するエポキシ樹脂0.5当量(8  
2.5g)を150℃にて15分間反応させて冷却した  
ことにより得られた、水飴状の粘稠液体であるプレポリ  
マーa(活性水素当量325)。

【0061】〔プレポリマーb(含フッ素)〕上記構造  
式(7)で表される含フッ素芳香族ジアミン誘導体1モ  
ルと、上記構造式(4)で表される脂肪族多官能エポキ  
シ樹脂4モルとを反応容器に仕込み、100℃にて10  
分間反応させることにより得られた、プレポリマーb

(粘度10dPa·s、重量平均分子量560)。

【0062】〔無機質充填剤〕球状シリカ粒子(最大粒  
子径12μm、平均粒子径4μm、比表面積3.0m<sup>2</sup>  
/g)

【0063】

【実施例1~18、比較例1~3】上記準備した各成分  
を下記の表1~表4に示す割合で配合し、3本ロールを  
用いて室温(25℃)で均質混合分散することにより一  
液無溶剤の液状エポキシ樹脂組成物を作製した。

【0064】

【表1】

(重量部)

		実 施 例					
		1	2	3	4	5	6
液状エポキシ樹脂	a	0.825	0.825	0.825	0.825	0.825	0.825
	b	0.625	0.625	0.625	0.625	0.625	0.625
	c	—	—	—	—	—	—
硬化剤	a	—	—	—	—	—	—
	b	0.88	0.88	0.88	0.88	0.22	0.66
	c	—	—	—	—	—	—
	d	—	—	—	—	—	—
N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物		1.55	1.00	2.33	3.49	1.11	1.41
プレポリマー	a	—	—	—	—	—	—
	b	—	—	—	—	—	—
無機質充填剤		7.21	6.18	8.65	10.81	5.16	6.54
N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物の含有量(重量%) ※		39.9	30.0	70.0	60.0	40.0	40.1

※：有機成分全体に対する含有量(重量%)である。

【0065】

\* \* 【表2】

(重量部)

		実 施 例					
		7	8	9	10	11	12
液状エポキシ樹脂	a	0.825	0.825	0.495	1.65	—	0.825
	b	0.625	0.625	0.875	—	—	0.625
	c	—	—	—	—	0.93	—
硬化剤	a	—	—	—	—	—	0.64
	b	1.32	1.76	1.10	0.88	0.88	—
	c	—	—	—	—	—	—
	d	—	—	—	—	—	—
N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物		1.85	2.14	1.65	1.69	1.21	1.39
プレポリマー	a	—	—	—	—	—	—
	b	—	—	—	—	—	—
無機質充填剤		8.58	9.94	7.65	7.84	5.61	6.46
N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物の含有量(重量%) ※		40.0	40.0	40.0	40.0	40.1	39.9

※：有機成分全体に対する含有量(重量%)である。

【0066】

【表3】

(重量部)

		実 施 例					
		13	14	15	16	17	18
液状エポキシ樹脂	a	0.825	0.825	0.413	0.825	0.825	0.825
	b	0.625	0.625	0.625	—	0.625	0.625
	c	—	—	—	—	—	—
硬化剤	a	—	—	—	—	—	—
	b	—	—	—	—	0.88	0.88
	c	0.216	—	—	—	—	—
	d	—	0.40	—	—	—	—
N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物		1.11	1.23	1.394	1.553	0.26	0.59
プレポリマー	a	—	—	1.053	—	—	—
	b	—	—	—	1.505	—	—
無機質充填剤		5.16	5.72	6.47	7.26	4.81	5.75
N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物の含有量(重量%)※		40.0	39.9	40.0	40.0	10.0	20.2

※：有機成分全体に対する含有量(重量%)である。

【0067】

【表4】

(重量部)

		比 較 例		
		1	2	3
液状エポキシ樹脂	a	0.825	0.825	0.825
	b	0.625	0.625	0.625
	c	—	—	—
硬化剤	a	0.64	—	—
	b	—	—	0.241
	c	—	0.216	—
	d	—	—	—
N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物		—	—	—
無機質充填剤		3.881	10.27	3.14
N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物の含有量(重量%)※		—	—	—

※：有機成分全体に対する含有量(重量%)である。

【0068】このようにして得られた実施例および比較例の液状エポキシ樹脂組成物を用い、EMD型回転粘度計を用いて25℃での粘度を測定した後、針内径0.56mmのニードルがついたポリプロピレン製シリンジに充填した。

【0069】その後、上記シリンジ詰め状態で25℃で放置して粘度が2倍になるまでの時間を測定してそれをポットライフとした。

【0070】一方、直径200μm、500μmピッチ、4列格子配列の半田バンプ電極を192個有するシリコンチップ(厚み370μm、大きさ10mm×10mm)を準備し、直径が240μmの銅配線パッドが192個開口(基板側電極)した厚み1mmのFR-4ガラス・エポキシ製配線回路基板の半田ペーストが塗布されている銅配線パッド(基板側電極)と、上記シリコンチップの半田バンプ電極とが対向するように位置合わせして基板にチップを搭載した後、これを240℃で10秒間の条件で加熱リフロー炉を通して半田接合した。上記シリコンチップと回路基板の空隙(隙間)は180μmであった。

【0071】ついで、上記液状エポキシ樹脂組成物が充填されたシリンジに空気圧力をかけて、上記シリコンチップと回路基板の空隙の一辺にニードルから液状エポキシ樹脂組成物を吐出して塗布し、105℃ホットプレート上で毛細管現象により液状エポキシ樹脂組成物を加温充填し、その後150℃で4時間硬化させて樹脂封止することにより電子部品装置を作製した。

【0072】硬化終了後、室温まで徐冷した後、超音波探傷装置により、配線回路基板と半導体素子の空隙を充填・封止した封止樹脂層のボイドの有無を観察した。そして、ボイドが観察されなかった場合を○、1～2個のボイドが観察された場合を△、それ以上のボイドの数が観察された場合を×として評価した。

【0073】このようにして得られた各電子部品装置を用いて、導通不良率およびリペアー性を下記に示す方法に従って測定・評価した。その結果を上記液状エポキシ樹脂組成物の特性測定とともに後記の表5～表8に示す。

【0074】〔導通不良率〕上記電子部品装置の樹脂封止直後の導通不良率を測定した。その後、冷熱試験装置を用いて、上記電子部品装置を $-40^{\circ}\text{C}/10\text{分} \rightarrow 125^{\circ}\text{C}/10\text{分}$ の温度サイクル試験を実施し、1000サイクル後の電氣的導通を調べ、上記ガラス・エポキシ製配線回路基板の銅配線パッド（基板側電極）の192個全部に対する導通不良率（％）を算出した。

【0075】〔リペアー性〕上記導通不良率を測定した後、 $240^{\circ}\text{C}$ に加熱した熱盤上にて、上記電子部品装置からシリコンチップを剥離し、室温に戻したものの接続部に残存するエポキシ樹脂組成物の硬化体の残渣部分に、N、N'-ジメチルホルムアミドとジエチレングリコールジメチルエーテルの等量混合溶剤を含ませた脱脂\*

\*綿を静置し、室温（ $22^{\circ}\text{C}$ ）で1時間放置した。その後、この脱脂綿を取り除きメタノールでよく拭き、エポキシ樹脂組成物硬化体の剥離を行い、剥離可能な電子部品装置は再度、配線回路基板のパッド部に半田ペーストの供給、そして、半田溶融後、上記と同様にしてシリコンチップを配線回路基板上に搭載して電氣的導通性を調べた。その後、上記と同様にして樹脂封止してリペアー（リワーク）性の評価を行った。

【0076】そして、エポキシ樹脂組成物硬化体が完全に剥離可能で、しかも電氣的接続が完全な場合を◎、硬化体がわずかに残存して剥離できるが、電氣的接続が完全な場合を○、硬化体がわずかに残存して剥離できるが、電氣的接続が不完全な場合を△、エポキシ樹脂組成物硬化体がほとんど剥離できず、しかも電氣的接続が不完全な場合を×とした。

【0077】

【表5】

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
粘度（at $25^{\circ}\text{C}$ ） （dPa・s）	2160	2450	1600	1500	1430	1740
ポットライフ（at $25^{\circ}\text{C}$ ） （時間）	24	22	23	24	28	25
導通不良率（％）	0	0	0	0	0	0
ボイド	○	○	○	○	○	○
リペアー性（ $22^{\circ}\text{C}$ ）	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0078】

※30※【表6】

	実施例					
	7	8	9	10	11	12
粘度（at $25^{\circ}\text{C}$ ） （dPa・s）	2500 以上	2500 以上	1480	2460	1880	600
ポットライフ（at $25^{\circ}\text{C}$ ） （時間）	17	15	29	23	15	20
導通不良率（％）	0	0	0	0	0	0
ボイド	○	○	○	○	○	○
リペアー性（ $22^{\circ}\text{C}$ ）	◎	○	◎	◎	◎	○

【0079】

【表7】

	実 施 例					
	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7	1 8
粘度 (at 25℃) (dPa・s)	410	560	620	2200	3030	2750
ポットライフ (at25℃) (時間)	2	4	9	23	21	22
導通不良率 (%)	0	0	0	0	0	0
ボイド	○	○	○	○	○	○
リペアー性 (22℃)	○	○	○	◎	○	◎

【0080】

【表8】

	比 較 例		
	1	2	3
粘度 (at 25℃) (dPa・s)	350	105	110
ポットライフ (at25℃) (時間)	17	1	22
導通不良率 (%)	0	0	0
ボイド	○	○	×
リペアー性 (22℃)	×	×	◎

【0081】上記表5～表8の結果、全ての実施例の液状エポキシ樹脂組成物はポットライフが長く低粘度と相まってボイドレス無溶剤の液状エポキシ樹脂組成物として優れていることがわかる。しかも、封止樹脂層にボイド発生や導通不良も無くリペアー性にも優れていることが明らかである。これに対して、比較例のエポキシ樹脂組成物は、室温でのリペアー性に劣っていたり（比較例1、2）、リペアー性が良好のものではボイドが発生していた（比較例3）。

【0082】

【発明の効果】以上のように、本発明は、回路基板と半導体素子との空隙を樹脂封止するために用いられる、液状エポキシ樹脂（A成分）と、硬化剤（B成分）と、無機質充填剤（C成分）とともに、N、N、N'、N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物（D成分）を含有する液状エポキシ樹脂組成物である。上記液状エポキシ樹脂組成物は、ボイドの発生も無く、硬化した後においても特定の有機溶剤によって室温で容易に溶媒和して膨

潤する。その結果、硬化体の強度が著しく減少し、被着体（電極等）から容易に剥離することが可能となる。したがって、本発明の液状エポキシ樹脂組成物を用い樹脂封止して得られた電子部品装置は優れた接続信頼性を備えるとともに、電極間の位置ずれ等により接続不良が発生した場合でも、電子部品装置そのものを廃棄することなく優れたリペアー性を備えた電子部品装置を得ることができる。

20 【0083】上記N、N、N'、N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物（D成分）として、前記特定的一般式（1）で表される化合物を用いると、迅速な膨潤性によるリペアーの容易性が発現できるという効果を奏し好ましい。

【0084】そして、硬化剤（B成分）として前記一般式（2）で表される含フッ素芳香族ジアミンを用い、これと液状エポキシ樹脂（A成分）とを反応させてなるプレポリマーを用いると、より一層の硬化速度の向上を図ることができるようになる。しかも、予め液状化から粘稠ペースト状化までの状態に形成できるため、配合時の計量とその後の分散工程において煩雑な工程を必要とせず、容易に液状エポキシ樹脂組成物を得ることができる。

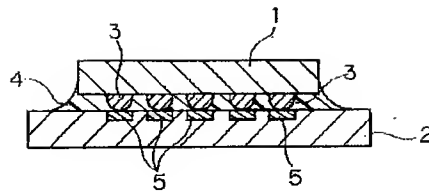
【図面の簡単な説明】

【図1】電子部品装置を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 半導体素子（フリップチップ）
- 2 配線回路基板
- 3 半導体素子の接続用電極部（半田バンプ）
- 4 封止樹脂層
- 5 配線回路基板の接続用電極部（半田パッド）

【図 1】



- 1: 半導体素子(フリップチップ)
- 2: 配線回路基板
- 3: 半導体素子の接続用電極部(半田バンプ)
- 4: 封止樹脂層
- 5: 配線回路基板の接続用電極部(半田パッド)

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 CD011 CD051 CD131 DE078  
 DE138 DE148 DF018 DJ008  
 DJ018 DK008 EN076 EN077  
 EN096 EN126 EN127 EV086  
 EV216 FA088 FD018 FD146  
 FD147 GJ02  
 4J036 AD08 AF06 AH00 AH01 AH02  
 DC10 DC11 DC14 DD02 DD04  
 FA03 FA04 FA05 JA07  
 4M109 AA01 BA03 CA05 EA03 EB02  
 EB04 EB12 EB18



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-119454

(P2003-119454A)

(43) 公開日 平成15年4月23日 (2003. 4. 23)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

C 0 9 K 3/10

C 0 9 K 3/10

L 4 H 0 1 7

C 0 8 G 59/56

C 0 8 G 59/56

4 J 0 3 6

H 0 1 L 23/29

H 0 1 L 23/30

R 4 M 1 0 9

23/31

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号

特願2001-318104(P2001-318104)

(22) 出願日

平成13年10月16日 (2001. 10. 16)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 久保 雅洋

東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100079382

弁理士 西藤 征彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子部品装置

(57) 【要約】

【課題】 一度、アンダーフィルした後の電氣的接続に不具合のある電子部品装置であっても、リペアーが可能となる電子部品装置を提供する。

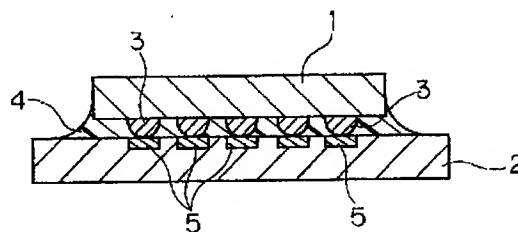
【解決手段】 半導体素子（フリップチップ）1に設けられた接続用電極部（半田バンプ）3と配線回路基板2に設けられた接続用電極部（半田パッド）5を対向させた状態で上記配線回路基板2上に半導体素子（フリップチップ）1が搭載された電子部品装置である。そして、上記配線回路基板2と半導体素子（フリップチップ）1との空隙が、下記の（A）～（C）成分とともに下記の（D）成分を含有する液状エポキシ樹脂組成物からなる封止樹脂層4によって樹脂封止されている。

（A）液状エポキシ樹脂。

（B）硬化剤。

（C）無機質充填剤。

（D）N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物。



1: 半導体素子(フリップチップ)

2: 配線回路基板

3: 半導体素子の接続用電極部(半田バンプ)

4: 封止樹脂層

5: 配線回路基板の接続用電極部(半田パッド)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体素子に設けられた接続用電極部と回路基板に設けられた接続用電極部を対向させた状態で上記回路基板上に半導体素子が搭載され、上記回路基板と半導体素子との空隙が封止樹脂層によって封止される電子部品装置であって、上記封止樹脂層が下記の(A)～(C)成分とともに下記の(D)成分を含有する液状エポキシ樹脂組成物によって形成されてなることを特徴とする電子部品装置。

(A) 液状エポキシ樹脂。

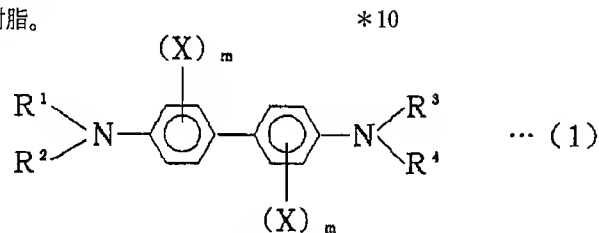
\* (B) 硬化剤。

(C) 無機質充填剤。

(D) N, N, N', N' - 4 置換含フッ素芳香族ジアミン化合物。

【請求項2】 上記(D)成分であるN, N, N', N' - 4 置換含フッ素芳香族ジアミン化合物が、下記の一般式(1)で表される化合物である請求項1記載の電子部品装置。

【化1】



(式(1)中、Xはフッ素および/または $C_n F_{2n+1}$  (nは1～10の正数である)である。mは1～4の正数である。R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は水素以外の一価の有機基であり、互いに同じであっても異なってもよい。]

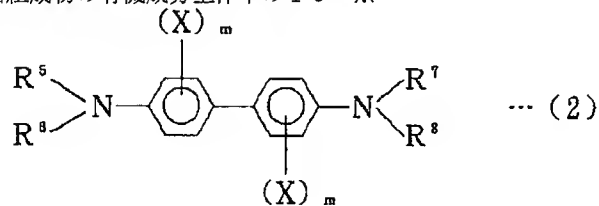
【請求項3】 上記(D)成分であるN, N, N', N' - 4 置換含フッ素芳香族ジアミン化合物が、2, 2' - ジトリフルオロメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニルと、1分子中に1個のエポキシ基を含有するモノエポキシ化合物との反応生成物である請求項1または2記載の電子部品装置。

【請求項4】 上記(D)成分であるN, N, N', N' - 4 置換含フッ素芳香族ジアミン化合物の含有量が、液状エポキシ樹脂組成物の有機成分全体中の10～※

※70重量%、より好ましくは20～40重量%に設定されている請求項1～3のいずれか一項に記載の電子部品装置。

【請求項5】 上記(B)成分である硬化剤が、下記の一般式(2)で表される含フッ素芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方である請求項1～4のいずれか一項に記載の電子部品装置。

【化2】



(式(2)中、Xはフッ素および/または $C_n F_{2n+1}$  (nは1～10の正数である。)である。mは1～4の正数である。R<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>は水素または一価の有機基であり、R<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>のうち少なくとも1個は水素である。]

【請求項6】 上記一般式(2)で表される含フッ素芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方と、

(A) 成分である液状エポキシ樹脂とを反応させてなるプレポリマーを含有する請求項1～5のいずれか一項に記載の電子部品装置。

【請求項7】 上記1分子中に1個のエポキシ基を含有するモノエポキシ化合物が、n-ブチルグリシジルエー

テル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、スチレンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ラウリルグリシジルエーテル、p-sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、カルピノールのグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、ビニルシクロヘキセンモノエポキシド

および $\alpha$ -ピネンオキサイドからなる群から選ばれた少なくとも一つである請求項3記載の電子部品装置。

【請求項8】 上記(C)成分である無機質充填剤が、平均粒子径 $10\mu\text{m}$ 以下の球状シリカ粉末である請求項1~7のいずれか一項に記載の電子部品装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、接続用電極部（パンプ）を介して半導体素子と回路基板の対向する電極間を電氣的に接続するフリップチップ接続での電子部品装置において、優れた接続信頼性を備えるとともに、良好なリペアー性をも備えた電子部品装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体素子フリップチップ等のバアチップによるダイレクトチップアタッチ方式が注目されている。このフリップチップ方式の接続工法では、チップ側に高融点半田パンプを形成して、セラミックス回路基板側の半田との金属間接合を行う「C4技術」が著名である。

【0003】ところが、セラミックス回路基板に代えてガラス・エポキシ樹脂製プリント回路基板等の樹脂系基板を用いた場合には、チップと樹脂系基板との熱膨張係数の違いに起因した半田パンプ接合部が破壊され、接続信頼性が充分ではなくなる等の問題を有している。このような問題の対策として、半導体素子と樹脂系回路基板との空隙を、例えば、液状樹脂組成物を用い封止することにより熱応力を分散させて信頼性を向上させる技術、いわゆるアンダーフィルを行うことが一般的になっている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記アンダーフィルに用いる液状樹脂組成物としては、一般的にエポキシ樹脂等を主成分とした熱硬化性樹脂組成物を用いるため、加熱して硬化させた後は、溶融しない、接着力が高い、分解しない、溶剤に不溶である等の点から容易にリペアーができないという問題があった。したがって、一度アンダーフィルを行えば、例えば、電氣的接続に不具合のある電子部品装置はスクラップにされてしまい、廃棄せざるを得ないという問題が生じる。このことは、近年、地球環境保全に向けてリサイクル性が要求される中、廃棄物を出すことは極力さける必要があり、アンダーフィル後であってもリペアーを可能にすることができることが要求されている。

【0005】本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、一度、アンダーフィルした後の電氣的接続に不具合のある電子部品装置であっても、リペアーが可能となる電子部品装置の提供をその目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するた

め、本発明の電子部品装置は、半導体素子に設けられた接続用電極部と回路基板に設けられた接続用電極部を対向させた状態で上記回路基板上に半導体素子が搭載され、上記回路基板と半導体素子との空隙が封止樹脂層によって封止されてなる電子部品装置であって、上記封止樹脂層が下記の(A)~(C)成分とともに下記の

(D)成分を含有する液状エポキシ樹脂組成物によって形成されてなるという構成をとる。

(A) 液状エポキシ樹脂。

(B) 硬化剤。

(C) 無機質充填剤。

(D) N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物。

【0007】すなわち、本発明者らは、上記目的を達成するために、回路基板と半導体素子との空隙を樹脂封止するためのアンダーフィル材料であるエポキシ樹脂組成物について研究を重ねた。その結果、液状エポキシ樹脂、硬化剤および無機質充填剤を主成分とする液状エポキシ樹脂組成物に、N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物を用いると、この液状エポキシ樹脂組成物の硬化体が特定の溶剤により溶媒和、そして引き続き膨潤が生じ、結果、封止樹脂である硬化体の皮膜強度の低下や接着力の低下が起こり硬化体の機械的剥離が可能となり、半導体素子（フリップチップ）のリペアーが可能となることを見出し本発明に到達した。上記含フッ素芳香族ジアミンは、トリフルオロメチル置換基またはフッ素置換基により硬化体の溶解性パラメーター〔Solubility Parameter (SP)〕値を低下させるため、特定の溶剤により溶媒和、そして引き続き膨潤が生じやすいが、さらに本発明では、N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物とすることで、一層の溶媒和と膨潤性を高めたため、上記のようにリペアーが可能となることを突き止めたのである。

【0008】なかでも、上記N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物として、前記特定の一般式(1)で表される化合物を用いると、迅速な膨潤性によるリペアーの容易性が発現できるという効果を奏し好ましい。

【0009】そして、(B)成分である硬化剤として前記一般式(2)で表される含フッ素芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方を用い、これと液状エポキシ樹脂とを反応させてなるプレポリマーを用いると、より一層の硬化速度の向上を図ることができるようになる。しかも、予め液状化から粘稠ペースト状化までの状態に形成できるため、配合時の計量とその後の分散工程において煩雑な工程を必要とせず、容易に液状エポキシ樹脂組成物を得ることができる。

【0010】

【発明の実施の形態】つぎに、本発明の実施の形態を詳しく説明する。

【0011】本発明の電子部品装置は、図1に示すように、半導体素子（フリップチップ）1に設けられた接続用電極部（半田パンプ）3と配線回路基板2に設けられた接続用電極部（半田パッド）5を対向させた状態で、配線回路基板2上に半導体素子（フリップチップ）1が搭載されている。そして、上記配線回路基板2と半導体素子（フリップチップ）1との空隙が液状エポキシ樹脂組成物からなる封止樹脂層4によって樹脂封止されている。

【0012】なお、上記電子部品装置では、半導体素子1に設けられた接続用電極部3がパンプ形状に形成されているが特にこれに限定するものではなく、配線回路基板2に設けられた接続用電極部5がパンプ形状に設けられていてもよい。

【0013】上記封止樹脂層4形成材料である液状エポキシ樹脂組成物は、液状エポキシ樹脂（A成分）と、硬化剤（B成分）と、無機質充填剤（C成分）とともに、N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物（D成分）を配合して得られるものである。なお、本発明での液状エポキシ樹脂組成物において、液状とは25℃で流動性を示す液状のことをいう。すなわち、25℃で粘度が0.01mPa・s～10000Pa・sの範囲のものをいう。上記粘度の測定は、EMD型回転粘度計を用いて行うことができる。

【0014】上記液状エポキシ樹脂（A成分）としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を含有する液状エポキシ樹脂であれば特に限定されるものではなく、例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、水添ビスフェノールA型、ビスフェノールAF型、フェノールノボラック型等の各種液状エポキシ樹脂およびその誘導体、多価アルコールとエピクロルヒドリンから誘導される液状エポキシ樹脂およびその誘導体、グリシジルアミン型、ヒダントイン型、アミノフェノール型、アニリン型、トリジン型等の各種グリシジル型液状エポキシ樹脂およびその誘導体（実用プラスチック辞典編集委員会編、「実用プラスチック辞典材料編」、初版第3刷、1996年4月20日発行、第211ページ～第225ページにかけて記載）およびこれら上記液状エポキシ樹脂と各種グリシジル型固形エポキシ樹脂の液状混合物等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0015】上記硬化剤（B成分）としては、上記液状エポキシ樹脂（A成分）を硬化できるものであれば特に限定するものではないが、芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方を用いることが好ましく、さらに含フッ素芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方を用いることが特定の溶剤により溶媒和、そして引き続き膨潤し易くなる観点からより好ましい。

【0016】上記芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方における芳香族ジアミンとしては、p-フ

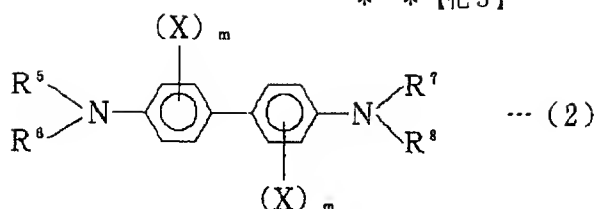
エニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2, 5-トルエンジアミン、2, 4-トルエンジアミン、4, 6-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノメシチレン等の芳香族1核体ジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン等の芳香族2核体ジアミン、1, 4-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン、1, 4-ビス（3-アミノフェノキシ）ベンゼン、1, 3-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン、1, 3-ビス（3-アミノフェノキシ）ベンゼン等の芳香族3核体ジアミン、4, 4'-ジ-（4-アミノフェノキシ）ジフェニルスルホン、4, 4'-ジ-（3-アミノフェノキシ）ジフェニルスルホン、4, 4'-ジ-（4-アミノフェノキシ）ジフェニルプロパン、4, 4'-ジ-（3-アミノフェノキシ）ジフェニルプロパン、4, 4'-ジ-（4-アミノフェノキシ）ジフェニルエーテル、4, 4'-ジ-（3-アミノフェノキシ）ジフェニルエーテル等の芳香族4核体ジアミン等があげられ、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0017】上記含フッ素芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方における含フッ素芳香族ジアミンとしては、1級のアミノ基を有するフッ素置換芳香族ジアミンであれば特に限定されるものではなく、例えば、2, 2'-ジトリフルオロメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2-ビス（4-アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス（3-アミノ-4-メチルフェニル）ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス（3-アミノ-4, 5-ジメチルフェニル）ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3-アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス〔2-（4-カルボキシフェニル）ヘキサフルオロイソプロピル〕ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス〔2-（4-アミノフェノキシフェニル）ヘキサフルオロイソプロピル〕ジフェニルエーテル等があげられ、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0018】上記含フッ素芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方としては、下記の一般式（2）で表されるフッ素置換またはフッ化アルキル置換ジアミノビフェニルを用いることが、室温でのポットライフが長くなるということから好適に用いられる。

【0019】

\* \* 【化3】



〔式(2)中、Xはフッ素および／またはC<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub> (nは1～10の正数である。)である。mは1～4の正数である。R<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>は水素または一価の有機基であり、R<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>のうち少なくとも1個は水素である。〕

【0020】上記式(2)において、R<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>は水素または一価の有機基であり、R<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>のうち少なくとも1個は水素でなければならない。上記一価の有機基としては、例えば、—C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> (nは1～10の正数である。)で示される飽和アルキル基、アリール基、—CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>—OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>で示される3-アルコキシ置換-2-ヒドロキシプロピル基、—CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>—O—R<sup>9</sup> (R<sup>9</sup>はアリール基である。)で示される3-アリール置換-2-ヒドロキシプロピル基等があげられる。そして、R<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>は上記条件を満たしていれば互いに同じであっても異なってもよい。

【0021】なかでも、本発明においては、上記含フッ素芳香族ジアミンとして、最も活性水素当量小さい、2, 2'-ジトリフルオロメチル-4, 4'-ジアニソビフェニルを用いることが、配合量を少なくすることができ、一液無溶剤エポキシ樹脂組成物の粘度を低減できるという観点から好ましい。

【0022】本発明において、液状エポキシ樹脂(A成分)と硬化剤(B成分)との配合割合は、上記液状エポキシ樹脂(A成分)のエポキシ基1個に対して、上記硬化剤(B成分)の活性水素の個数を0.4～1.6個の範囲に設定することが好ましい。より好ましくは0.6～1.2個の範囲である。すなわち、エポキシ基1個に対して活性水素の個数が1.6を超えると、液状エポキシ樹脂組成物の粘度が増加する傾向がみられ好ましくなく、また、0.4未満では、液状エポキシ樹脂組成物硬化体のガラス転移温度が低下する傾向がみられ好ましくないからである。

【0023】一方、本発明では、液状エポキシ樹脂(A成分)、特にその中でも多官能脂肪族液状エポキシ樹脂を用いる場合、上記含フッ素芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方と、多官能脂肪族液状エポキシ樹脂とを予備反応させプレポリマーとすることにより、多官能脂肪族液状エポキシ樹脂等に含有する低沸点化合物の蒸発・揮発に起因したボイドの発生の可能性を低減することができる。

【0024】上記プレポリマーは、例えば、含フッ素芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方と、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する多官能脂肪族液状エポキシ化合物とを反応させることにより得られる。一般的には、無触媒下に、所定量の各成分を反応容器に仕込み、窒素気流下、60～120℃程度に加熱して所定の分子量になるまで反応を行い、プレポリマーを製する。このプレポリマーの分子量としては、ポリスチレン換算の重量平均分子量で400～5000程度となるまで反応させたプレポリマーとすることが好ましく、このようなプレポリマーとすることにより揮発性の低沸点の低分子量化合物の蒸発・揮発に起因するアンダーフィル封止樹脂層のボイド発生を防止することができる。

【0025】上記多官能脂肪族液状エポキシ樹脂としては、具体的には、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等の脂肪族ジオールやトリオール、または脂肪族多官能アルコールの多官能グリシジルエーテル等があげられる。

【0026】上記液状エポキシ樹脂(A成分)および硬化剤(B成分)とともに用いられる無機質充填剤(C成分)としては、合成シリカや溶融シリカ等のシリカ粉末、アルミナ、窒化珪素、窒化アルミニウム、窒化硼素、マグネシア、珪酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、酸化チタン等の各種粉末があげられる。上記無機質充填剤のなかでも、特に球状シリカ粉末を用いることが液状エポキシ樹脂組成物の粘度低減の効果が大きく好ましい。そして、上記無機質充填剤としては、最大粒子径が24μm以下のものを用いることが好ましい。さらに、上記最大粒子径とともに、平均粒子径が10μm以下のものが好ましく用いられ、特に平均粒子径が1～8μmのものが好適に用いられる。な

20

30

40

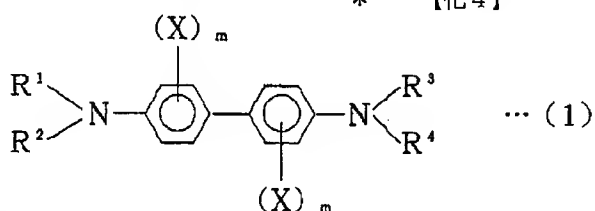
50

お、上記最大粒子径および平均粒子径は、例えば、レーザ一回折散乱式粒度分布測定装置を用いて測定することができる。

【0027】上記無機質充填剤（C成分）の配合量は、液状エポキシ樹脂組成物全体の10～80重量%の範囲に設定することが好ましく、特に好ましくは40～70重量%である。すなわち、配合量が10重量%未満では、液状エポキシ樹脂組成物硬化体の線膨張係数の低減への効果が少なく、また80重量%を超えると、液状エポキシ樹脂組成物の粘度が増加する傾向がみられ好ましくないからである。

10

\*



〔式（1）中、Xはフッ素および／または $C_n F_{2n+1}$ （nは1～10の正数である）である。mは1～4の正数である。 $R^1 \sim R^4$ は水素以外の一価の有機基であり、互いに同じであっても異なってもよい。〕

【0030】上記式（1）において、 $R^1 \sim R^4$ は水素以外の一価の有機基であり、例えば、 $-C_n H_{2n+1}$ （nは1～10の正数である。）で示される飽和アルキル基、アリール基、 $-CH_2 CH(OH) CH_2 -OC_n H_{2n+1}$ で示される3-アルコキシ置換-2-ヒドロキシプロピル基、 $-CH_2 CH(OH) CH_2 -O-R$ （ $R$ はアリール基である。）で示される3-アリール置換-2-ヒドロキシプロピル基等があげられる。そして、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同じであっても異なってもよい。

【0031】上記含フッ素芳香族ジアミンと1分子中に1個のエポキシ基を含有するモノエポキシ化合物との反応は、一般的には、無触媒下に、所定量の各成分を反応容器に仕込み、窒素気流下、60～120℃程度に加熱してエポキシ基が消費されるまで反応を行えばよく、この反応によって上記一般式（1）で表されるように4置換体化合物が得られる。

【0032】上記モノエポキシ化合物として、1分子中に1個のエポキシ基を含有するエポキシ化合物であれば特に限定されるものではなく、例えば、n-ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、スチレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ラウリルグリシジルエーテル、p-sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、カルビノールのグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、ビニルシクロヘキセンモノエ

【0028】本発明では、上記液状エポキシ樹脂（A成分）、硬化剤（B成分）および無機質充填剤（C成分）とともに、N, N, N', N'-4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物（D成分）が用いられる。上記N, N, N', N'-4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物は、具体的には、下記の一般式（1）で表されるものであり、例えば、前記含フッ素芳香族ジアミンと1分子中に1個のエポキシ基を含有するモノエポキシ化合物とを反応させることにより得られる。

【0029】

【化4】

ポキサイド、 $\alpha$ -ピネンオキサイド等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0033】上記N, N, N', N'-4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物（D成分）の配合割合は、液状エポキシ樹脂組成物の有機成分全体中の10～70重量%の範囲に設定することが好ましい。より好ましくは20～40重量%に設定することである。すなわち、10重量%未満では、迅速な膨潤性によるリベアールが発現できにくくなり、一方、70重量%を超えると、液状エポキシ樹脂組成物硬化体の強度が不足して、温度サイクルに耐え得るだけの機械的強度を保てなくなる傾向がみられるからである。

【0034】本発明では、硬化時間の短縮のために公知の各種硬化促進剤を用いることができる。具体的には、1, 8-ジアザビスクロ（5, 4, 0）ウンデセン-7、トリエチレンジアミン等の三級アミン類、2-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等のリン系硬化促進剤、サリチル酸等の酸性触媒、銅アセチルアセトナート、亜鉛アセチルアセトナート等のルイス酸等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0035】特に、本発明においては上記硬化促進剤としては、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等のホスホニウム塩類や、銅アセチルアセトナート、亜鉛アセチルアセトナート等のルイス酸を用いることが、液状エポキシ樹脂組成物の安定性を損なわない

40

50

め好ましい。

【0036】上記硬化促進剤の配合量は、特に限定するものではないが、上記液状エポキシ樹脂（A成分）、硬化剤（B成分）およびN、N、N'、N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物（D成分）との混合物に対して、所望の硬化速度が得られる割合となるように適宜設定することが好ましい。例えば、硬化速度の指標として、熱盤でゲル化時間を計測しながら容易にその使用量を決定することができる。その一例として、液状エポキシ樹脂組成物全体中の0.01～3重量%の範囲に設定することが好ましい。

【0037】なお、本発明において、液状エポキシ樹脂組成物には、上記液状エポキシ樹脂（A成分）、硬化剤（B成分）、無機質充填剤（C成分）、N、N、N'、N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物（D成分）および硬化促進剤以外に、被着体との接着促進や各種無機質充填剤との界面接着強化等を目的として、シランカップリング剤を併用することもできる。上記シランカップリング剤としては、特に限定するものではなく、例えば、 $\beta$  - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等があげられる。

【0038】さらに、上記各成分以外に、粘度低下等を目的として、反応性希釈剤を適宜配合することもできるが、先に述べたように、この反応性希釈剤は揮発性の低沸点化合物を含むことがあるので、使用に際しては、アンダーフィル樹脂である液状エポキシ樹脂組成物の所定の硬化温度で封止樹脂層にボイド発生を引き起こす揮発性の蒸発性低沸点化合物を予め除去して使用すべきである。また、反応性希釈剤自体が揮発性である場合には、アンダーフィル樹脂である液状エポキシ樹脂組成物の所定の硬化温度で封止樹脂層にボイドが発生し易いので、このような反応性希釈剤は使用が制限される。

【0039】上記反応性希釈剤としては、例えば、n-ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、スチレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ラウリルグリシジルエーテル、p-sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、カルビノールのグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、ビニルシクロヘキセンモノエポキサイド、 $\alpha$ -ピネンオキサイド、3級カルボン酸のグリシジルエーテル、ジグリシジルエーテル、(ポリ)エチレングリコールのグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールのグリシジルエーテル、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と重合脂肪酸との部分付加物、重合脂肪酸のポリグリシジルエーテル、ブタンジオールのジグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセ

ンジオキサイド、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0040】そして、本発明において、液状エポキシ樹脂組成物には、上記各成分以外に、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、臭素化エポキシ樹脂等の難燃剤や難燃助剤、シリコン等の低応力化剤、着色剤等を、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内で適宜配合することができる。

【0041】このような液状エポキシ樹脂組成物は、例えば、つぎのようにして製造することができる。すなわち、前記液状エポキシ樹脂（A成分）、硬化剤（B成分）、無機質充填剤（C成分）、N、N、N'、N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物（D成分）および必要に応じて硬化促進剤等の各成分を所定量配合し、これを3本ロールやホモミキサー等の高剪断力下で混合、分散し、場合により減圧下で脱泡することにより目的とする一液無溶剤の液状エポキシ樹脂組成物を製造することができる。あるいは、液状エポキシ樹脂（A成分）、特にその中でも多官能脂肪族液状エポキシ樹脂と上記含フッ素芳香族ジアミンおよびその誘導体の少なくとも一方とのプレポリマーを用いる場合は、これら成分を先に述べたように予備反応させる。ついで、このプレポリマーと上記各成分を所定量配合した後、上記と同様にして目的とする一液無溶剤の液状エポキシ樹脂組成物を製造することができる。

【0042】このようにして得られた液状エポキシ樹脂組成物を用いた半導体素子（フリップチップ）と配線回路基板の樹脂封止による電子部品装置は、例えば、つぎのようにして製造される。すなわち、予め接続用電極部（半田パンプ）を有する半導体素子と、上記半田パンプに対向する半田パッドを備えた配線回路基板を、半田金属接続する。ついで、上記半導体素子と配線回路基板との空隙に毛細管現象を利用して、一液無溶剤の液状エポキシ樹脂組成物を充填し熱硬化して封止樹脂層を形成することにより樹脂封止する。このようにして、図1に示すように、半導体素子1に設けられた接続用電極部（半田パンプ）3と配線回路基板2に設けられた接続用電極部（半田パッド）5を対向させた状態で、配線回路基板2上に半導体素子（フリップチップ）1が搭載され、かつ上記配線回路基板2と半導体素子（フリップチップ）1との空隙が上記液状エポキシ樹脂組成物からなる封止樹脂層4によって樹脂封止された電子部品装置が製造される。

【0043】上記半導体素子（フリップチップ）1と配線回路基板2との空隙に液状エポキシ樹脂組成物を充填



する場合には、まず、液状エポキシ樹脂組成物をシリンジにつめた後、上記半導体素子（フリップチップ）1の一端にニードルから液状エポキシ樹脂組成物を押し出して塗布し、毛細管現象を利用して充填する。この毛細管現象を利用して充填する際には、60～150℃程度に加熱した熱盤上、より好ましくは80～120℃程度に加熱した熱盤上で充填し封止すると液粘度が低下するため、一層容易に充填・封止することが可能となる。さらに、上記配線回路基板2に傾斜をつければ、より一層充填・封止が容易となる。

【0044】このようにして得られる電子部品装置の、半導体素子（フリップチップ）1と配線回路基板2との空隙間距離は、一般に、30～300μm程度である。

【0045】このようにして得られた電子部品装置の樹脂封止部分のエポキシ樹脂組成物硬化体は、硬化した後においても、特定の有機溶剤によって膨潤して接着力が低下し、電子部品装置をリペアーすることができる。

【0046】上記特定の有機溶剤としては、ケトン系溶剤、グリコールジエーテル系溶剤、含窒素系溶剤等が好ましい。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0047】上記ケトン系溶剤としては、アセトフェノン、イソホロン、エチル-n-ブチルケトン、ジイソブチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキシルケトン、ジ-n-プロピルケトン、メチルオキシド、メチル-n-アミルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、メチルシクロヘキサノン、メチル-n-ヘプチルケトン、ホロン等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0048】上記グリコールジエーテル系溶剤としては、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0049】上記含窒素系溶剤としては、N、N'-ジ

メチルホルムアミド、N、N'-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N、N'-ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホトリアミド等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0050】上記電子部品装置のリペアー方法としては、熱盤等を用いて例えば半導体素子（フリップチップ）または配線回路基板のリペアー該当部分を加熱して半導体素子を除去する。このときの加熱温度としては、本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化体のガラス転移温度からさらに+約50℃以上の温度で加熱することで、かつ半田等の接合金属の融点以上の温度で加熱することで硬化体が凝集破壊または一方（半導体素子または配線回路基板）に接着した状態で、両者が容易に剥離できるようになる。その後、上記有機溶剤を直接塗布するかあるいは脱脂綿に上記有機溶剤をしみ込ませたものを配線回路基板のエポキシ樹脂組成物の硬化体の残渣部分に室温で接触、より好適にはガラス転移温度以上で接触させた後、硬化体の膨潤を確認して残渣物を除去すれば配線回路基板ならびに実装部分を再利用することができる。一方、液状エポキシ樹脂組成物の硬化体の残渣が接着した半導体素子（フリップチップ）は、所定の容器にとった上記有機溶剤中に室温で浸漬、より好適にはガラス転移温度以上で接触させた後、硬化体を膨潤させて除去することにより半導体素子（フリップチップ）を再利用することができる。

【0051】または、長時間にわたる処理を必要とするものの、上記配線回路基板のリペアー該当部分全体に、上記有機溶剤を直接塗布するかまたは脱脂綿に有機溶剤をしみ込ませたものを被覆して、半導体素子の端部から徐々に有機溶剤を浸透させることにより硬化体を膨潤させて硬化体の強度と接着力を低下させた後、半導体素子を配線回路基板から取り外すこともできる。

【0052】つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0053】まず、下記に示す各成分を準備した。

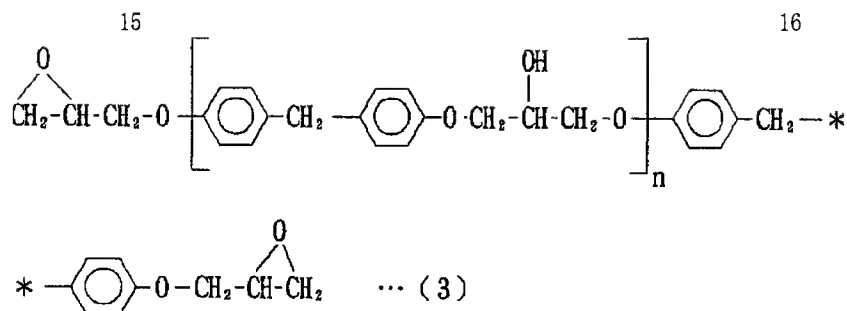
【0054】〔液状エポキシ樹脂a〕下記の構造式(3)で表されるエポキシ樹脂。

【化5】



(9)

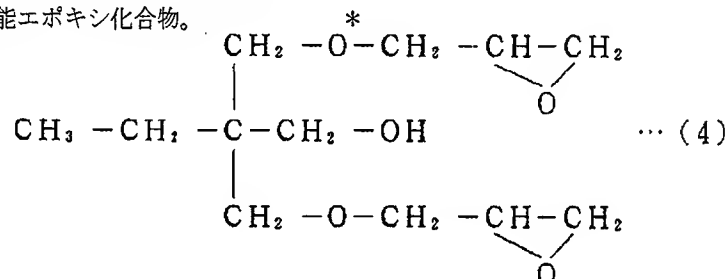
特開 2003-119454



〔式 (3) 中、n は 0 以上の正数。純度 99%、粘度 2.2 dPa・s (25℃)、エポキシ当量 165 g/eq〕

【0055】〔液状エポキシ樹脂 b〕下記の構造式 \* 【化 6】

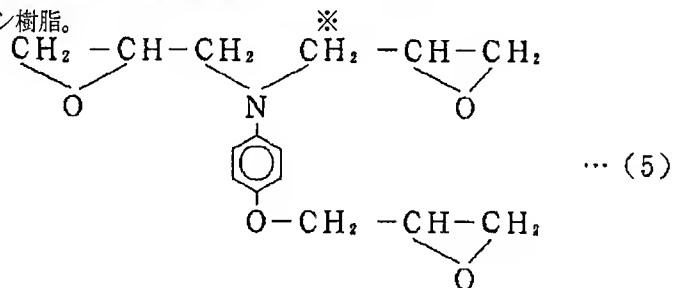
(4) で表される多官能エポキシ化合物。



〔式 (4) 中、粘度 0.6 dPa・s (25℃)、  
エポキシ当量 125 g/eq〕

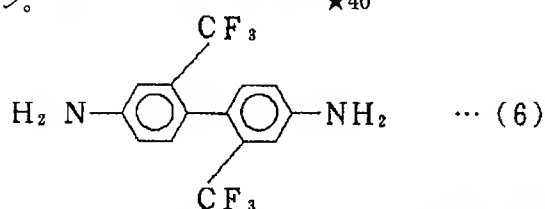
【0056】〔液状エポキシ樹脂 c〕下記の構造式 ※ 【化 7】

(5) で表されるエポキシ樹脂。



〔式 (5) 中、粘度 6.3 dPa・s (25℃)、  
エポキシ当量 93 g/eq〕

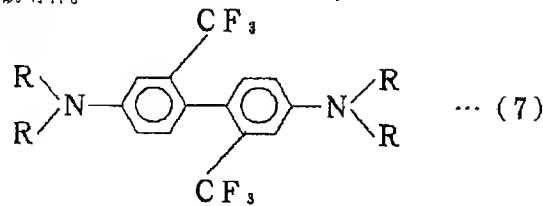
【0057】〔硬化剤 a〕下記の構造式 (6) で表され ★ 【化 8】  
る含フッ素芳香族ジアミン。



〔式 (6) 中、融点 182℃、活性水素当量 80 g/eq〕

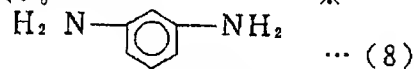
【0058】〔硬化剤 b〕上記構造式 (6) で表される      ビフェニルを 1 モル、ブチルグリシジルエーテルを 0.2, 2'-ジトリフルオロメチル-4, 4'-ジアミノ      50      5 モルの割合で反応容器に仕込み、200℃にて反応さ

せることにより得られた下記の構造式(7)で表される \* 【化9】  
含フッ素芳香族ジアミン誘導体。 \*



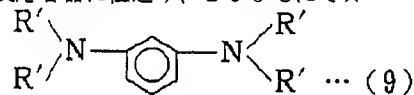
〔式(7)中、4個のRは平均で3.5個が水素、平均で  
0.5個が $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$   
である。また平均活性水素当量110 g/eqである。〕

【0059】〔硬化剤c〕下記の構造式(8)で表され ※ 【化10】  
る非含フッ素芳香族ジアミン。 ※



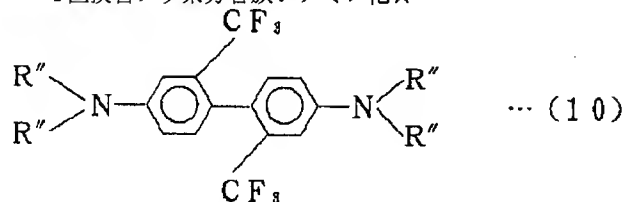
〔式(8)中、融点64℃、活性水素当量27 g/eq〕

【0060】〔硬化剤d〕上記構造式(8)で表される 20★反応させることにより得られた下記の構造式(9)で表  
m-フェニレンジアミン1モルと、ブチルグリシジルエ される非含フッ素芳香族ジアミン。  
ーテル0.5モルとを反応容器に仕込み、200℃にて★ 【化11】



〔式(9)中、4個のR'は平均で3.5個が水素、平均で  
0.5個が $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$   
である。また平均活性水素当量49.4 g/eqである。〕

【0061】〔N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物〕下記の構造式(10)で表される ☆化合物。  
N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化☆ 【化12】



〔式(10)中、R''は $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$   
である。〕

【0062】〔プレポリマーa (含フッ素)〕上記構造式(6)で表される含フッ素芳香族ジアミンの活性水素1当量(80 g)に対して、上記構造式(3)で表される繰り返し単位を有するエポキシ樹脂0.5当量(82.5 g)を150℃にて15分間反応させて冷却したことにより得られた、水飴状の粘稠液体であるプレポリ

マーa (活性水素当量325)。

【0063】〔プレポリマーb (含フッ素)〕上記構造式(7)で表される含フッ素芳香族ジアミン誘導体1モルと、上記構造式(4)で表される脂肪族多官能エポキシ樹脂4モルとを反応容器に仕込み、100℃にて10分間反応させることにより得られた、プレポリマーb

(粘度10 dPa・s、重量平均分子量560)。

【0064】〔無機質充填剤〕球状シリカ粒子（最大粒子径12 $\mu$ m、平均粒子径4 $\mu$ m、比表面積3.0m<sup>2</sup>/g）

【0065】

【実施例1～18、比較例1～3】上記準備した各成分\*

\*を下記の表1～表4に示す割合で配合し、3本ロールを用いて室温（25℃）で均質混合分散することにより一液無溶剤の液状エポキシ樹脂組成物を作製した。

【0066】

【表1】

(重量部)

		実 施 例					
		1	2	3	4	5	6
液状エポキシ樹脂	a	0.825	0.825	0.825	0.825	0.825	0.825
	b	0.625	0.625	0.625	0.625	0.625	0.625
	c	—	—	—	—	—	—
硬化剤	a	—	—	—	—	—	—
	b	0.88	0.88	0.88	0.88	0.22	0.66
	c	—	—	—	—	—	—
	d	—	—	—	—	—	—
N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物		1.55	1.00	2.33	3.49	1.11	1.41
プレポリマー	a	—	—	—	—	—	—
	b	—	—	—	—	—	—
無機質充填剤		7.21	6.18	8.65	10.81	5.16	6.54
N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物の含有量(重量%)※		39.9	30.0	70.0	60.0	40.0	40.1

※：有機成分全体に対する含有量(重量%)である。

【0067】

【表2】

(重量部)

		実 施 例					
		7	8	9	10	11	12
液状エポキシ樹脂	a	0.825	0.825	0.495	1.65	—	0.825
	b	0.625	0.625	0.875	—	—	0.625
	c	—	—	—	—	0.93	—
硬化剤	a	—	—	—	—	—	0.64
	b	1.32	1.76	1.10	0.88	0.88	—
	c	—	—	—	—	—	—
	d	—	—	—	—	—	—
N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族 ジアミン化合物		1.85	2.14	1.65	1.69	1.21	1.39
プレポリマー	a	—	—	—	—	—	—
	b	—	—	—	—	—	—
無機質充填剤		8.58	9.94	7.65	7.84	5.61	6.46
N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族 ジアミン化合物の含有 量(重量%) ※		40.0	40.0	40.0	40.0	40.1	39.9

※：有機成分全体に対する含有量(重量%)である。

【0068】

\* \* 【表3】

(重量部)

		実 施 例					
		13	14	15	16	17	18
液状エポキシ樹脂	a	0.825	0.825	0.413	0.825	0.825	0.825
	b	0.625	0.625	0.625	—	0.625	0.625
	c	—	—	—	—	—	—
硬化剤	a	—	—	—	—	—	—
	b	—	—	—	—	0.88	0.88
	c	0.216	—	—	—	—	—
	d	—	0.40	—	—	—	—
N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族 ジアミン化合物		1.11	1.23	1.394	1.553	0.26	0.59
プレポリマー	a	—	—	1.053	—	—	—
	b	—	—	—	1.505	—	—
無機質充填剤		5.16	5.72	6.47	7.26	4.81	5.75
N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族 ジアミン化合物の含有 量(重量%) ※		40.0	39.9	40.0	40.0	10.0	20.2

※：有機成分全体に対する含有量(重量%)である。

【0069】

【表4】

		比較例		
		1	2	3
液状エポキシ樹脂	a	0.825	0.825	0.825
	b	0.625	0.625	0.625
	c	—	—	—
硬化剤	a	0.64	—	—
	b	—	—	0.241
	c	—	0.216	—
	d	—	—	—
N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物		—	—	—
無機質充填剤		3.881	10.27	3.14
N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物の含有量(重量%)※		—	—	—

※：有機成分全体に対する含有量(重量%)である。

【0070】このようにして得られた実施例および比較例の液状エポキシ樹脂組成物を用い、EMD型回転粘度計を用いて25℃での粘度を測定した後、針内径0.56mmのニードルがついたポリプロピレン製シリンジに充填した。

【0071】その後、上記シリンジ詰め状態で25℃で放置して粘度が2倍になるまでの時間を測定してそれをポットライフとした。

【0072】一方、直径200μm、500μmピッチ、4列格子配列の半田バンプ電極を192個有するシリコンチップ(厚み370μm、大きさ10mm×10mm)を準備し、直径が240μmの銅配線パッドが192個開口(基板側電極)した厚み1mmのFR-4ガラス・エポキシ製配線回路基板の半田ペーストが塗布されている銅配線パッド(基板側電極)と、上記シリコンチップの半田バンプ電極とが対向するように位置合わせして基板にチップを搭載した後、これを240℃で10秒間の条件で加熱リフロー炉を通して半田接合した。上記シリコンチップと回路基板の空隙(隙間)は180μmであった。

【0073】ついで、上記液状エポキシ樹脂組成物が充填されたシリンジに空気圧力をかけて、上記シリコンチップと回路基板の空隙の一边にニードルから液状エポキシ樹脂組成物を吐出して塗布し、105℃ホットプレー

ト上で毛細管現象により液状エポキシ樹脂組成物を加温充填し、その後150℃で4時間硬化させて樹脂封止することにより電子部品装置を作製した。

【0074】硬化終了後、室温まで徐冷した後、超音波探傷装置により、配線回路基板と半導体素子の空隙を充填・封止した封止樹脂層のボイドの有無を観察した。そして、ボイドが観察されなかった場合を○、1～2個のボイドが観察された場合を△、それ以上のボイドの数が観察された場合を×として評価した。

10 【0075】このようにして得られた各電子部品装置を用いて、導通不良率およびリペアー性を下記に示す方法に従って測定・評価した。その結果を上記液状エポキシ樹脂組成物の特性測定とともに後記の表5～表8に示す。

20 【0076】〔導通不良率〕上記電子部品装置の樹脂封止直後の導通不良率を測定した。その後、冷熱試験装置を用いて、上記電子部品装置を-40℃/10分⇄125℃/10分の温度サイクル試験を実施し、1000サイクル後の電氣的導通を調べ、上記ガラス・エポキシ製配線回路基板の銅配線パッド(基板側電極)の192個全部に対する導通不良率(%)を算出した。

30 【0077】〔リペアー性〕上記導通不良率を測定した後、240℃に加熱した熱盤上にて、上記電子部品装置からシリコンチップを剥離し、室温に戻したものの接続部に残存するエポキシ樹脂組成物の硬化体の残渣部分に、N, N' -ジメチルホルムアミドとジエチレングリコールジメチルエーテルの等量混合溶剤を含ませた脱脂綿を静置し、室温(22℃)で1時間放置した。その後、この脱脂綿を取り除きメタノールでよく拭き、エポキシ樹脂組成物硬化体の剥離を行い、剥離可能な電子部品装置は再度、配線回路基板のパッド部に半田ペーストの供給、そして、半田熔融後、上記と同様にしてシリコンチップを配線回路基板上に搭載して電氣的導通性を調べた。その後、上記と同様にして樹脂封止してリペアー(リワーク)性の評価を行った。

40 【0078】そして、エポキシ樹脂組成物硬化体が完全に剥離可能で、しかも電氣的接続が完全な場合を◎、硬化体がわずかに残存して剥離できるが、電氣的接続が完全な場合を○、硬化体がわずかに残存して剥離できるが、電氣的接続が不完全な場合を△、エポキシ樹脂組成物硬化体がほとんど剥離できず、しかも電氣的接続が不完全な場合を×とした。

【0079】

【表5】

	実 施 例					
	1	2	3	4	5	6
粘度 (at 25℃) (dPa・s)	2160	2450	1600	1500	1430	1740
ポットライフ (at25℃) (時間)	24	22	23	24	28	25
導通不良率 (%)	0	0	0	0	0	0
ボイド	○	○	○	○	○	○
リペアー性 (22℃)	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0080】

\* \* 【表6】

	実 施 例					
	7	8	9	10	11	12
粘度 (at 25℃) (dPa・s)	2500 以上	2500 以上	1480	2460	1880	600
ポットライフ (at25℃) (時間)	17	15	29	23	15	20
導通不良率 (%)	0	0	0	0	0	0
ボイド	○	○	○	○	○	○
リペアー性 (22℃)	◎	○	◎	◎	◎	○

【0081】

※ ※ 【表7】

	実 施 例					
	13	14	15	16	17	18
粘度 (at 25℃) (dPa・s)	410	560	620	2200	3030	2750
ポットライフ (at25℃) (時間)	2	4	9	23	21	22
導通不良率 (%)	0	0	0	0	0	0
ボイド	○	○	○	○	○	○
リペアー性 (22℃)	○	○	○	◎	○	◎

【0082】

【表8】

	比 較 例		
	1	2	3
粘度 (at 25℃) (dPa・s)	350	105	110
ポットライフ (at25℃) (時間)	17	1	22
導通不良率 (%)	0	0	0
ボイド	○	○	×
リペアー性 (22℃)	×	×	◎

【0083】 上記表5～表8の結果、全ての実施例の液状エポキシ樹脂組成物はポットライフが長く低粘度と相

まってボイドレス・液無溶剤の液状エポキシ樹脂組成物として優れていることがわかる。しかも、封止樹脂層にボイド発生や導通不良も無くリペアー性にも優れていることが明らかである。これに対して、比較例のエポキシ樹脂組成物は、室温でのリペアー性に劣っていたり（比較例1, 2）、リペアー性が良好のものではボイドが発生していた（比較例3）。

【0084】

【発明の効果】 以上のように、本発明は、回路基板と半導体素子との空隙が、液状エポキシ樹脂（A成分）と、硬化剤（B成分）と、無機質充填剤（C成分）とともに、N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物（D成分）を含有する液状エポキシ樹脂組成物からなる封止樹脂層によって封止された電子部品装置である。上記液状エポキシ樹脂組成物は、ボイドの発生も

無く、硬化した後においても特定の有機溶剤によって室温で容易に溶媒和して膨潤する。その結果、硬化体の強度が著しく減少し、被着体（電極等）から容易に剥離することが可能となる。したがって、この液状エポキシ樹脂組成物を用い樹脂封止して得られた電子部品装置は優れた接続信頼性を備えるとともに、電極間の位置ずれ等により接続不良が発生した場合でも、電子部品装置そのものを廃棄することなく優れたリペアー性を備えた電子部品装置を得ることができる。

【0085】上記N, N, N', N' - 4置換含フッ素芳香族ジアミン化合物（D成分）として、前記特定的一般式（1）で表される化合物を用いると、迅速な膨潤性によるリペアーの容易性が発現できるという効果を奏し好ましい。

【0086】そして、硬化剤（B成分）として前記一般式（2）で表される含フッ素芳香族ジアミンおよびその\*

\*誘導体の少なくとも一方を用い、これと液状エポキシ樹脂（A成分）とを反応させてなるプレポリマーを用いると、より一層の硬化速度の向上を図ることができるようになる。しかも、予め液状化から粘稠ペースト状化までの状態に形成できるため、配合時の計量とその後の分散工程において煩雑な工程を必要とせず、容易に液状エポキシ樹脂組成物を得ることができる。

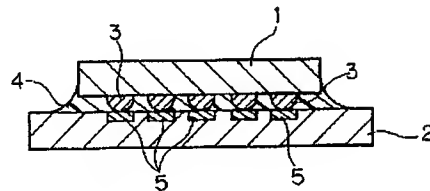
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電子部品装置を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 半導体素子（フリップチップ）
- 2 配線回路基板
- 3 半導体素子の接続用電極部（半田バンプ）
- 4 封止樹脂層
- 5 配線回路基板の接続用電極部（半田パッド）

【図1】



- 1: 半導体素子(フリップチップ)
- 2: 配線回路基板
- 3: 半導体素子の接続用電極部(半田バンプ)
- 4: 封止樹脂層
- 5: 配線回路基板の接続用電極部(半田パッド)

フロントページの続き

(72)発明者 杉山 一郎  
東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 北城 栄  
東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 松井 孝二  
東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 五十嵐 一雅  
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

Fターム(参考) 4H017 AA04 AB08 AC03 AD06 AE05  
4J036 AA04 AB01 AC01 AC14 AC15  
AC17 AD03 AD08 AH00 DA04  
DA05 DA09 DC02 DC07 DC10  
DC18 DD01 FA01 FA03 FA04  
FA05 JA07  
4M109 AA01 BA02 CA04 EA02 EB02  
EB04 EB08 EB12 EB18 EB19